

⑨ 日本国特許庁(J P)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-178195

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)7月22日

C 10 G 1/10  
C 08 J 11/10  
C 10 J 3/00

C E S

8519-4H  
8517-4F  
7433-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 ポリオレフィン系プラスチックから低沸点炭化水素油を製造する方法

⑮ 特 願 昭62-9160

⑯ 出 願 昭62(1987)1月20日

⑰ 発 明 者 齊 藤 喜 代 志 北海道札幌市豊平区月寒東2条17丁目2番1号 工業技術院北海道工業開発試験所内

⑱ 出 願 人 工 業 技 術 院 長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

⑲ 復 代 理 人 弁 理 士 齊 藤 武 彦 外1名

⑳ 出 願 人 新 技 術 開 発 事 業 団 東京都千代田区永田町2丁目5番2号

㉑ 出 願 人 モービル オイル コーポレーション アメリカ合衆国ニューヨーク州 ニューヨーク イーストフォーティセカンド ストリート 150

㉒ 出 願 人 株式会社 サンエス 広島県深安郡神辺町大字川南468番地の1

㉓ 代 理 人 弁 理 士 齊 藤 武 彦 外1名

最終頁に続く

明 細 書

1. [発明の名称]

ポリオレフィン系プラスチックから低沸点炭化水素油を製造する方法

2. [特許請求の範囲]

1. ポリオレフィン系プラスチックを溶融液相で熱分解させ、発生した蒸気状生成物を1~12の範囲の拘束係数を持つゼオライト充填層中において接触転化させることを特徴とする低沸点低流動点炭化水素油の製造法。

2. 気相接触転化温度が200~350℃の範囲の温度である特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 溶融液相熱分解を無機多孔質粒状物の存在下に行う特許請求の範囲第1項記載の方法。

4. 無機多孔質粒状物が分解活性を有する無機多孔質粒状物からなる特許請求の範囲第1項記載の方法。

5. 無機多孔質体が天然ゼオライトである特許請求の範囲第4項記載の方法。

6. 溶融液相熱分解温度が300~500℃の範囲の温

度である特許請求の範囲第1項記載の方法。

7. ゼオライトがZSM-8である特許請求の範囲第1項記載の方法。

8. ゼオライトの粒径が0.1~10μmである特許請求の範囲第1項記載の方法。

9. ポリオレフィン系プラスチックが廃棄物からなる特許請求の範囲第1項記載の方法。

10. ポリオレフィン系プラスチックがエチレン、プロピレン又はブテンの単独又は共重合体である特許請求の範囲第1項記載の方法。

11. 気相接触転化液状生成物が実質上炭素数22以下の炭化水素油のみからなる特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. [発明の詳細な説明]

(産業上の利用分野)

本発明はポリオレフィン系プラスチックからガソリンその他の炭素原料として有用な低沸点炭化水素油を製造する方法に関する。

(従来の技術)

近年プラスチックの生産量の増加に伴いその廃

廃物の処理が社会問題化していることは周知のとおりである。プラスチックの種類によってはその再利用の技術開発が実用段階に達しているものも少なくない。

しかし我国での熱可塑性プラスチックの生産量の約半分ほどを占めているといわれるポリオレフィン系プラスチックの再利用技術は成形材料としての再利用等小規模なものを除き十分な実用効果を得るには至っていない。

ポリオレフィン系プラスチックはその分子構造から考えこれを低分子量炭化水素に変換して燃料油等として再利用することができれば好都合であり、従来からその熱分解法が検討されている。しかし従来検討された熱分解法は相当量のワックス状物の生成を避け得ないと共に反応器内壁におけるカーボンの生成付着も防ぎ得ない等の欠点を有し、汎用のポリオレフィン系プラスチックについてこれらの方法を実用化することは実質上不可能だった。

本発明者等の一部は先に2段処理法によるポリ

ブチレン(それらを必須成分とする共重合体や混合物も含む)等が好ましい。通常その廃棄物の形態はフィルム、シート、成型品等いずれでもよいが、農園芸用フィルム、シート類は特に好ましく用いられる。これらは通常適宜の手段で粉砕した上、押出機等を用いて加熱し軟化溶融させつつ連続的に熱分解反応槽に供給される。

本発明方法では第1段の分解をポリオレフィン系プラスチックの溶融液相にて行うことを本質とする。この第1段の熱分解反応槽の加熱温度は380～500℃、特に420～470℃が好ましい。第1段の熱分解反応槽では溶融液相レベルがほぼ一定に保たれるように溶融プラスチックを供給することが好ましい。第1段の熱分解反応は攪拌下に行うことが好ましく且つ無機多孔質粒状物の共存下に行うことが好ましい。無機多孔質粒状物としては反応条件下に変形したり変質したりしないものであれば、その種類、大きさ等は特に制限されないが、大きさとしては通常1～10mm程度の粒径のものが好ましい。かかる多孔質粒状物の具体例として

オレフィン系プラスチックの熱分解法を提案した(特公昭60-15674)。この方法により上記した従来法の欠点をかなりの程度改善することが可能となったが、生成物の性状、連続操作性等に実用上いくつかの問題点を有していた。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明の目的は2段処理法によるポリオレフィン系プラスチックの熱分解をより効率的に行い低沸点低流動点を有する高品質の炭化水素油を温和な条件下に長期間安定且つ効率的に高収率にて取得する方法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明はポリオレフィン系プラスチックを溶融液相で熱分解させ、発生した蒸気状生成物を1～12の範囲の拘束係数を持つゼオライト充填層中において接触転化させることを特徴とする低沸点低流動点炭化水素油の製造法にある。

本発明方法に供するプラスチックはポリオレフィン系プラスチックであれば本質的にはいずれでもよいが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ

は天然ゼオライト、ボーキサイト、赤泥等が例示され、特に後記する第2段の接触転化触媒よりは分解活性が低いがある程度分解活性を有するものが好ましく用いられる。

かかる無機粒状物の使用により、反応器へのカーボンの付着が一層抑制されると共に、生成する蒸気状生成物の沸点が低下し、第2段反応への蒸気状生成物の供給が容易になり、且つ最終的に得られる炭化水素油の品質、収率も向上する。無機粒状物の使用量は通常反応槽内の溶融物の5重量%以上が好ましい。

かくして第1段の熱分解反応槽で生成した蒸気状生成物は順次ゼオライト充填層に通され接触転化される。

本発明ではこの第2段の気相接触転化において触媒として1～12の範囲の拘束係数を持つゼオライトを用いることを本質とする。拘束係数(constraint index)はたとえば米国特許第4,016,218に定義されている。

かかる型のゼオライトの具体例としてはZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-38、ZSM-48等があり、特にZSM-5が好ましく用いられる。

ZSM-5はそのX線回折パターン中に、合成した状態において、次に示す線を有する結晶性ゼオライトである。

格子面間隔	相対強度
11.2±0.2	S
10.1±0.2	S
3.86±0.08	V S
3.72±0.08	S
3.86±0.05	M

かかるゼオライトは通常酸型（当初のアルカリ金属をHで置きかえた型）で用いられるが、必要に応じ、白金その他の金属を有するものも用いられる。かかるゼオライトは通常それ自体で又はアルミナ等の担体と共に粒径0.1～10μm程度の任意の形に成型して用いられる。

この第2段の接触転化反応は通常の操作では200～350℃、好ましくは250～340℃の温度で行われる。このような低温操作は従来の知見からは予想外のことである。かかる低温の使用は経済性だけでなく、望ましくない副反応の抑制等の効果をもたらす。

するが、C3～5の有用成分の含有量の多いものである。

次に実施例に基づいて本発明を説明する。

まず反応に用いた装置について説明する。

1は、ポリオレフィン系プラスチックの熱分解反応装置であって、熱分解反応装置1は原料供給部2、熱分解反応部3及びその上部に設けられた攪拌機4から成っている。原料供給部2の底部にはその端部を熱分解反応部3内上部に臨ませたスクリーフィーダ5が設けられている。熱分解反応部3内には溶融原料の高さの位置を測定できるレベル計6と温度計7が挿入されている。

また、熱分解反応装置1の上部には触媒層反応部8が設けられ、粒径約3μm程度のH-ZSM-5を充てんし、更に触媒層には温度計9が挿入されている。

熱分解反応装置1の下部にはガスバーナー10が設けられ、熱分解反応部3内は所定の熱分解温度に、触媒層反応部8内は下部から供給される蒸気状生成物の熱量と外部ヒータにより250～350℃

ゼオライトの使用は単に温度条件の低下や安定した連続操作を可能にするだけでなく、生成物の品質と収率向上に顕著な効果をもたらす。またこの触媒は再生再使用してもその効果が維持される。この再生に伴う効果の維持は本発明方法において特に顕著である他の反応に用いた再生触媒であっても本発明方法で効果的に用いることができる。

生成物の品質についていえば、低温での流動性が極めて高い炭化水素油が得られる。これは単なる分解反応だけでなく、異性化反応等も生起していることを裏付けていると共に望ましくない高分子量物が生成物中に存在しないことをも裏付けている。事実炭素数22以上の炭化水素は生成した炭化水素油には実質上含まれていず、また生成炭化水素油は異性体含量が多く、オレフィン含量が少ないこと、さらに着色もほとんどみられないことが確認された。

その結果生成炭化水素油はそのままガソリン等の高付加価値製品として利用することが可能である。また温度条件によってはガス状生成物も副生

の範囲の所定温度範囲に設定される。

ここで、原料供給部2に投入されたポリオレフィン系プラスチックはスクリーフィーダ5により熔融され熱分解反応部3内に供給され、所定の温度により熱分解を受ける。熱分解により生成した蒸気状生成物は、触媒層反応部8を通過する過程で、所定の温度により転化されて低分子量化される。

触媒層反応部8の後部には水冷コンデンサ11を有する冷却管12が接続され、冷却管12の先端には貯油槽13、14が設けられている。したがって触媒層反応部8内で転化されて低分子量化された生成物は冷却管12を通過する過程で+11.5℃に冷却され、低沸点炭化水素油となって貯油槽13、14に捕集される。

なお、熱分解反応部3の温度制御及び液相のレベル制御はレベル計6及び温度計7により行い、触媒層反応部8の温度制御は温度計9により行う。

次に、上記の装置を用いたポリオレフィン系プラスチックからの炭化水素油製造の実験結果を示

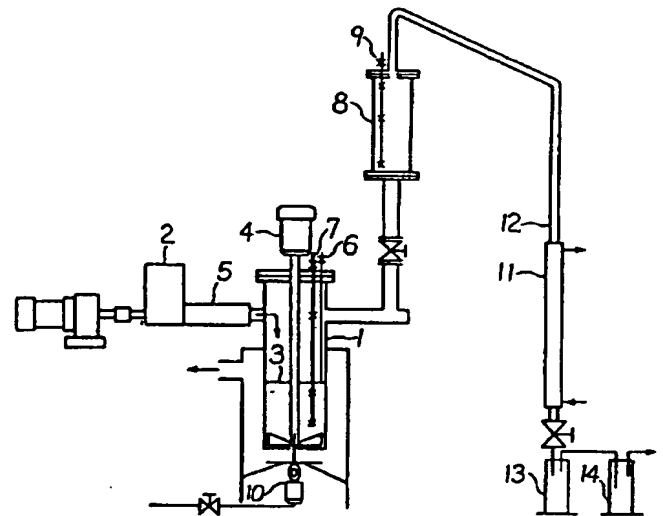
尚上記にて第1段反応槽の温度430℃、第2段反応塔の温度310℃における炭化水素油以外の熱分解生成物であるガスの分析結果は次のとおりである(ガス成分全体を100%とした値で示す)。

$H_2$  7.0;  $CH_4$  8.0;  $C_2H_6$  4.5;  
 $C_2H_4$  7.6;  $C_2H_2$  5.6;  $C_3H_8$  19.9;  
 $i-C_4H_{10}$  1.1;  $n-C_4H_{10}$  9.8;  
 $i-C_5H_{12}$  24.5;  $i-C_6H_{14}$  0.5;  
 $n-C_6H_{14}$  11.5。

また本発明方法では反応器内壁へのカーボンの付着は長時間抑制された。

#### 4. [図面の簡単な説明]

図面は、本発明方法の実施に用いる装置の一例を示す概略図である。



#### 第1頁の続き

⑦発明者	福田	隆至	北海道札幌市豊平区月寒東2条17丁目2番1号 工業技術院北海道工業開発試験所内
⑧発明者	鈴木	智	北海道札幌市豊平区月寒東2条17丁目2番1号 工業技術院北海道工業開発試験所内
⑨発明者	佐藤	秀毅	広島県深安郡神辺町大字川南741番地の1
⑩発明者	弘田	寿夫	神奈川県横浜市旭区金が谷791-51